

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 06-200378
 (43) Date of publication of application : 19.07.1994

(51) Int.CI. C23C 18/16
 C23C 18/28
 // B32B 15/08

(21) Application number : 04-119786 (71) Applicant : N E CHEMCAT CORP
 (22) Date of filing : 13.04.1992 (72) Inventor : MASUDA HIDEKI

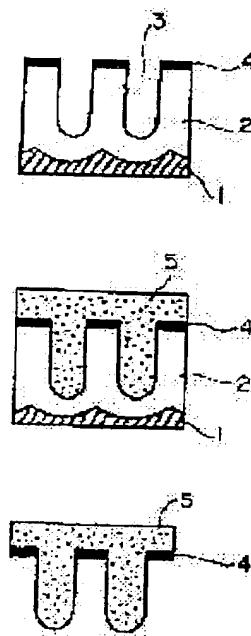
NISHIO KAZUYUKI
 BABA NORINAGA

(54) POLYMER WITH METAL TRANSFERRED ON THE SURFACE AND PRODUCTION OF METALLIC POROUS BODY

(57) Abstract:

PURPOSE: To easily produce a polymer with a metal transferred on its surface by depositing another metal on an Al anodic oxide film having micropores on Al so that the micropore is not closed, covering the film with a monomer to fill the micropore, polymerizing the monomer and dissolving off the Al and film.

CONSTITUTION: The surface of Al 1 is anodized in aq. sulfuric acid to form an Al anodic oxide film 2 having micropores 3. A metal 4 (Pd, Cu, etc.) other than Al is deposited on the film 2 by vapor deposition, etc., so that the micropore 3 is not closed. The micropore 3 is then covered with a monomer (methyl methacrylate, etc.) to fill at least a part of the micropores, the monomer is polymerized in place to form a polymer 5. The base metal Al is dissolved by a saturated mercuric chloride soln., and then the film 2 is dissolved by mixtures of phosphoric and chromic acids. Consequently, the polymer 5 having a polymer part of the same shape as the micropore 3 and with the metal 4 transferred on its surface is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2894528

[Date of registration] 05.03.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-200378

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51) Int. Cl. ⁵ C 23 C 18/16 18/28 // B 32 B 15/08	識別記号 A Z K	序内整理番号 F I	技術表示箇所
--	---------------------	---------------	--------

審査請求 未請求 請求項の数4 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-119786	(71)出願人 エヌ・イーケムキャット株式会社 東京都港区浜松町2丁目4番1号
(22)出願日 平成4年(1992)4月13日	(72)発明者 益田 秀樹 東京都八王子市別所2-13-210
特許法第30条第1項適用申請有り 平成3年9月28日 社 団法人電気化学協会発行の「1991年電気化学秋季大会講 演要旨集」に発表	(72)発明者 西尾 和之 東京都日野市程久保8-39-6
	(72)発明者 馬場 宣良 神奈川県川崎市宮前区神木1-1-17
	(74)代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

(54)【発明の名称】金属が表面に転写されている重合体および金属多孔体の製造方法

(57)【要約】

【目的】金属が重合体表面に転写されている重合体の
製造方法およびこの重合体を用いる微細孔を有する金属
多孔体の製造方法を提供すること。

【構成】アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔またはボ
ーラスガラスの微細孔と少くとも部分的に同一の形状の
重合体部分を有し、重合体表面に金属が転写されている
重合体の製造方法およびアルミニウム陽極酸化皮膜の微
細孔またはボーラスガラスの微細孔と少くとも部分的に
同一の形状の微細孔を有する金属多孔体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) アルミニウム上の、微細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜に、該微細孔を塞ぐことがないようにアルミニウム以外の金属を付着し、

(b) 該金属を付着した、アルミニウム上の、微細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜を、該微細孔が単量体で少くとも部分的に充填されるように該単量体で被覆し、

(c) 該単量体をその場で重合して重合体を生成し、

(d) 該重合体および該金属を溶解除去することなく、該アルミニウムおよび該アルミニウム陽極酸化皮膜を溶解除去して該金属を該重合体上に転写することを特徴とするアルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と少くとも部分的に同一の形状の重合体部分を有し、金属が重合体表面に転写されている重合体の製造方法。

【請求項2】 (a) 微細孔を有するポーラスガラスに、該微細孔を塞ぐことがないように金属を付着し、

(b) 該金属を付着した、微細孔を有するポーラスガラスを、該微細孔が単量体で少くとも部分的に充填されるように該単量体で被覆し、

(c) 該単量体をその場で重合して重合体を生成し、

(d) 該重合体および該金属を溶解除去することなく、該ポーラスガラスを溶解除去して該金属を該重合体上に転写することを特徴とするポーラスガラスの微細孔と少くとも部分的に同一の形状の重合体部分を有し、金属が重合体表面に転写されている重合体の製造方法。

【請求項3】 (a) アルミニウム上の、微細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜に、該微細孔を塞ぐことがないようにアルミニウム以外の金属を付着し、

(b) 該金属を付着した、アルミニウム上の、微細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜を、該微細孔が単量体で少くとも部分的に充填されているように単量体で被覆し、

(c) 該単量体をその場で重合して重合体を生成し、

(d) 該重合体および該金属を溶解除去することなく、該アルミニウムおよび該アルミニウム陽極酸化皮膜を溶解除去して該金属を該重合体上に転写し、該金属を付着したアルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と少くとも部分的に同一の形状の重合体部分を有し該金属が重合体表面に転写されている重合体を生成し、

(e) 該金属を触媒核として、上記(a)で付着した金属と同一または異なる金属をめつきして該重合体上に微細孔を有する金属多孔体を生成し、

(f) 該金属多孔体を溶解除去することなく、該重合体を溶解除去することを特徴とするアルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と少くとも部分的に同一の形状の微細孔を有する金属多孔体の製造方法。

【請求項4】 (a) 微細孔を有するポーラスガラスに、該微細孔を塞ぐことがないように金属を付着し、

(b) 該金属を付着した微細孔を有するポーラスガラ

スを、該微細孔が単量体で少くとも部分的に充填されるように該単量体で被覆し、

(c) 該単量体をその場で重合して重合体を生成し、

(d) 該重合体および該金属を溶解除去することなく、該ポーラスガラスを溶解除去して該金属を該重合体上に転写し、該金属を付着したポーラスガラスの微細孔と少くとも部分的に同一の形状の重合体部分を有し該金属が重合体表面に転写されている重合体を生成し、

(e) 該金属を触媒核として、上記(a)で付着した

10 金属と同一または異なる金属をめつきして該重合体上に微細孔を有する金属多孔体を生成し、

(f) 該金属多孔体を溶解除去することなく、該重合体を溶解除去することを特徴とするポーラスガラスの微細孔と少くとも部分的に同一の形状の微細孔を有する金属多孔体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、金属が表面に転写されている重合体の製造方法およびこの重合体を用いる金属多孔体の製造方法に関する。

【0002】 より詳細には、本発明は、アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔またはポーラスガラスの微細孔と少くとも部分的に同一の形状の重合体部分を有し、重合体表面に金属が転写されている重合体の製造方法およびアルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔またはポーラスガラスの微細孔と少くとも部分的に同一の形状の微細孔を有する金属多孔体の製造方法に関する。

【0003】

【従来技術】 従来、微細孔を有する金属多孔体を製造する方法として、

30 1) 微細な金属粉末を焼結する方法

2) 複数の成分からなる合金の分相したものから特定の成分を選択的に溶解除去してそれ以外の成分を残す方法等が知られている。

【0004】 しかしながら、従来の方法は、利用できる金属の種類が限られており、一般に、高価な装置と、多大な労力を必要とする。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、微細孔を有する金属多孔体を製造するのに用いることができる重合体であって、得ようとする金属多孔体の微細孔と少くとも部分的に同一の形状の重合体部分を有し重合体表面に金属が転写されている重合体の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】 また、本発明は、微細孔を有する金属多孔体を製造することができる改善された方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、本発明に従
50 い、(a) アルミニウム上の、微細孔を有するアルミニ

ウム陽極酸化皮膜に、該微細孔を塞ぐことがないようにアルミニウム以外の金属を付着し、(b) 該金属を付着したアルミニウム上の、微細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜を、該微細孔が单量体で少くとも部分的に充填されるように該单量体で被覆し、(c) 該单量体をその場で重合して重合体を生成し、(d) 該重合体および該金属を溶解除去することなく、該アルミニウムおよび該アルミニウム陽極酸化皮膜を溶解除去して該金属を該重合体上に転写することを特徴とするアルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と少くとも部分的に同一の形状の重合体部分を有し、金属が重合体表面に転写されている重合体の製造方法により解決される。

【0008】また、上記目的は、本発明に従い、(a) 微細孔を有するボーラスガラスに、該微細孔を塞ぐことがないように金属を付着し、(b) 該金属を付着した微細孔を有するボーラスガラスを、該微細孔が单量体で少くとも部分的に充填されるように該单量体で被覆し、(c) 該单量体をその場で重合して重合体を生成し、(d) 該重合体および該金属を溶解除去することなく、該ボーラスガラスを溶解除去して該金属を該重合体上に転写することを特徴とするボーラスガラスの微細孔と少くとも部分的に同一の形状の重合体部分を有し、金属が重合体表面に転写されている重合体の製造方法により解決される。

【0009】さらに、上記目的は、本発明に従い、(a) アルミニウム上の、微細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜に、該微細孔を塞ぐことがないように、アルミニウム以外の金属を付着し、(b) 該金属を付着したアルミニウム上の、微細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜を、該微細孔が单量体で少くとも部分的に充填されているように单量体で被覆し、(c) 該单量体をその場で重合して重合体を生成し、(d) 該重合体および該金属を溶解除去することなく、該アルミニウムおよび該アルミニウム陽極酸化皮膜を溶解除去して該金属を該重合体上に転写し、該金属を付着したアルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と少くとも部分的に同一の形状の重合体部分を有し該金属が重合体表面に転写されている重合体を生成し、(e) 該金属を触媒核として、上記(a)で付着した金属と同一または異なる金属をメッキして該重合体上に微細孔を有する金属孔体を生成し、(f) 該金属多孔体を溶解除去することなく、該重合体を溶解除去することを特徴とするアルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と少くとも部分的に同一の形状の微細孔を有する金属多孔体の製造方法により解決される。

【0010】またさらに、上記目的は、(a) 微細孔を有するボーラスガラスに、該微細孔を塞ぐことがないように金属を付着し、(b) 該金属を付着した微細孔を有するボーラスガラスを、該微細孔が单量体で少くとも部分的に充填されるように該单量体で被覆し、(c) 該单量体をその場で重合して重合体を生成し、(d) 該重合

体および該金属を溶解除去することなく、該ボーラスガラスを溶解除去しない該金属を該重合体上に転写し、該金属を付着したボーラスガラスの微細孔と少くとも部分的に同一の形状の重合体部分を有し該金属が転写されている重合体を生成し、(e) 該金属を触媒核として、上記(a)で付着した金属と同一または異なる金属をめっきして該重合体上に微細孔を有する金属多孔体を生成し、(f) 該金属多孔体を溶解除去することなく、該重合体を溶解除去することを特徴とするボーラスガラスの微細孔と少くとも部分的に同一の形状の微細孔を有する金属多孔体の製造方法により解決される。

【0011】以下、本発明についてさらに説明する。

【0012】A. アルミニウム陽極酸化皮膜を用いる方法（方法A）

本発明で用いる、アルミニウム上の、微細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜は、硫酸、亜硫酸あるいは磷酸等の水溶液中でアルミニウムを陽極酸化することにより容易に得られる。

【0013】陽極酸化皮膜内に形成される細孔の孔径、長さ、間隔等は使用する電解液、対極間電圧、液温等の電解条件により制御される。

【0014】電解条件を制御することによって、例えば0.005~0.1ミクロンの孔径、0.05~500ミクロンの孔の長さおよび0.005~0.5ミクロンの孔間隔を有する孔径および孔間隔の揃ったアルミニウム陽極酸化皮膜を得ることが可能である。

【0015】アルミニウム陽極酸化皮膜の孔径は、アルミニウム陽極酸化皮膜をエッティング処理することにより拡大することができる。エッティング処理は、例えば磷酸水溶液中にアルミニウム陽極酸化皮膜を浸漬することにより行なうことができる。エッティング処理は、必要に応じて適宜行なうことができる。

【0016】本発明においては、例えば図1に示すように、アルミニウム1上の微細孔3を有するアルミニウム陽極酸化皮膜2に、この微細孔を閉塞することができないようアルミニウム以外の金属4を付着する。

【0017】本発明において用いることができるアルミニウム以外の金属は、アルミニウムおよびアルミニウム陽極酸化皮膜を溶解する条件で溶解せず、且つ無電解メッキにおいて触媒核（触媒層）としての機能を有するものである。本発明において使用することができるアルミニウム以外の金属としては、例えばパラジウム、金、白金、銀等の貴金属、銅、ニッケル等の卑金属を挙げることができる。

【0018】アルミニウム以外の金属を付着する方法は、アルミニウム以外の金属がアルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔を閉塞しない方法であればいかなる方法でもよい。アルミニウム以外の金属を付着する方法としては、例えば蒸着、スパッタリング、塗布等を挙げることができる。

【0019】アルミニウム以外の金属の蒸着は、公知の方法、例えば真空下、例えば 10^{-2} Torr以下の真空下で、蒸発源として例えばタンクスチレン線を用いて該金属を蒸発させる方法によって行なうことができる。

【0020】アルミニウム以外の金属のスパッタリングもまた、公知の方法、例えば 真空下、例えば 10^{-2} Torr以下の真空下でAr⁺イオンをアルミニウム以外の金属ターゲット材に衝突させ、該金属原子を飛散させる方法によって行なうことができる。

【0021】アルミニウム以外の金属の塗布は、公知の方法、例えばアルミニウム以外の金属塩を含んだ溶液を塗布乾燥後、金属塩を還元し、該金属を付着させる方法によって行なうことができる。

【0022】本発明においては、金属を付着したアルミニウム上の、微細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜を、該微細孔が単量体で少くとも部分的に充填されるように該単量体で被覆する。

【0023】本発明においては、実質的にすべての微細孔が単量体で充填されていてもよいし、微細孔のあるものが充填され、他のものが充填されていなくてもよいし、個々の微細孔が部分的に、例えば微細孔の容積の3分の1ないし3分の2が充填されていてもよい。

【0024】本発明において使用することができる単量体は、その単量体を重合したときに生成する重合体を溶剤、例えば有機溶剤で溶解することができるものである。

【0025】本発明において使用することができる単量体の例として、ビニル単量体、例えばアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチルのようなアクリル系単量体、例えばスチレンのようなビニル芳香族化合物を挙げることができる。閉環重合する単量体、例えばε-カプロラクタムを用いることもできる。

【0026】単量体の充填は、公知のいかなる方法を用いて行なってもよく、例えば単量体および重合開始剤の混合物を減圧雰囲気下でアルミニウム陽極酸化皮膜上に滴下して、アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔に単量体を浸透させ、さらにアルミニウム陽極酸化皮膜上に実質的な厚さ、例えば0.05ミクロン以上の厚さの単量体の層を形成させることによって行なうことができる。

【0027】本発明においては、金属4を付着したアルミニウム陽極酸化皮膜2を被覆した単量体は、その場で重合して重合体5を生成する(図2)。

【0028】本発明で使用する単量体は公知の方法で重合することができる。本発明で使用するするビニル単量体は、公知の開始剤、例えば過酸化ベンゾイルのような有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ化合物を用いて重合してもよく、また紫外線のような放射線を照射して重合してもよい。

【0029】重合は、減圧下、大気圧下、加圧下のいずれにおいて行なってもよく、重合を促進するために加熱

してもよい。

【0030】本発明においては、単量体をその場で重合させた後、重合体および付着させた金属を溶解除去することなく、アルミニウムおよびアルミニウム陽極酸化皮膜を溶解除去する。

【0031】例えば 地金アルミニウムは飽和昇こう液で溶解し、つづいて陽極酸化皮膜を磷酸・クロム酸混合溶液中にて溶解することができる。また、例えばカソード水溶液にて地金アルミニウムおよび陽極酸化皮膜を溶解することができる。この操作により、アルミニウム陽極酸化皮膜2上に付着していた金属4は重合体5上に転写される(図3)。

【0032】本発明においては、重合体上に転写された金属を触媒核あるいは触媒層として無電解めつきを行なう。

【0033】無電解めつきは、公知の方法で、目的とする金属多孔体を構成する金属を塩、錯体等として含有する無電解めつき液を用いて行なうことができる。

【0034】無電解めつきによって金属がある程度析出させた後、さらに無電解めつきを続けてもよいし、無電解めつきに代えて電気めつきを続けて行なってもよい。

【0035】電気めつきは、公知の方法で、例えば、目的とする金属多孔体を構成する金属を塩、錯体等として含有する電気めつき浴中で、無電解めつきで析出した金属を作用電極としてカソード電圧を印加することによって行なうことができる。

【0036】めつきによる金属多孔体6、7の析出は、図4に示す段階で収量することもできるし、図5で示す段階で終了することもできる。

【0037】本発明においては、無電解めつきを行ない、場合によってはさらに電気めつきを行なった後、めつきによって得られた金属多孔体6、7を溶解除去することなく、重合体5を溶解除去する(図6および図7)。

【0038】重合体の溶解除去は、例えば有機溶剤を用いて行なうことができる。重合体がポリメタクリ酸メチルの場合は、有機溶剤としてケトン類、例えばアセトンを用いることができる。

【0039】以上説明したとおり、本発明により、アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と実質的に同一の形状の微細孔を有する金属多孔体を得ることができる。

【0040】本発明(方法A)によって得られる金属多孔体は、細孔径および細孔間隔の変動が小さく、かつ実質的に互いに平行で独立しているまっすぐな微細孔を有する。

【0041】B. ボーラスガラス(多孔質ガラス)を用いる方法(方法B)

本発明で用いるボーラスガラスは、例えば孔径が0.015~1.0ミクロン、孔間隔が0.01~2.0ミクロンのものである。

【0042】本発明においては、例えば図10に示すように、微細孔8を有するポーラスガラスに、2の微細孔を閉塞することができないように金属9を付着する。

【0043】本発明の方法Bで用いることができる金属は、ポーラスガラスを溶解する条件で溶解せず、かつ無電解メツキにおいて触媒核（触媒層）としての機能を有するものである。本発明において使用することができる金属としては、例えばパラジウム、金、白金、銀等の貴金属、銅、ニッケル等の卑金属を挙げることができる。

【0044】金属を付着する方法は、金属がポーラスガラスの微細孔を閉塞しない方法であればいかなる方法でもよい。

【0045】金属を付着する方法としては、例えば蒸着、スパッタリング、塗布等を挙げることができる。

【0046】金属の蒸着は、公知の方法、例えば真空中下、例えば 10^{-2} Torr以下の真空中下で、蒸発源として例えばタンクスチレン線を用いて該金属を蒸発させる方法によって行なうことができる。

【0047】金属のスパッタリングもまた、公知の方法、例えば、真空中下、例えば 10^{-2} Torr以下の真空中下で Ar^+ イオンをアルミニウム以外の金属ターゲット材に衝突させ、該金属原子を飛散させる方法によって行なうことができる。

【0048】金属の塗布は、公知の方法、例えばアルミニウム以外の金属塩を含んだ溶液を塗布乾燥後、金属塩を還元し、該金属を付着させる方法によって行なうことができる。

【0049】本発明においては、金属を付着した微細孔を有するポーラスガラスを、該微細孔が単量体で少くとも部分的に充填されるように該単量体で被覆する。

【0050】本発明においては、実質的にすべての微細孔が単量体で充填されていてもよいし、微細孔のあるものが充填され、他のものが充填されていてもよいし、個々の微細孔が部分的に、例えば微細孔の容積の3分の1ないし3分の2が充填されていてもよい。

【0051】本発明において使用することができる単量体は、その単量体を重合したときに生成する重合体を溶剤、例えば有機溶剤で溶解することができるものである。

【0052】本発明において使用することができる単量体の例として、ビニル単量体、例えばアクリル酸メチル、メタアクリル酸メチルのようなアクリル系単量体、例えばスチレンのようなビニル芳香族化合物を挙げることができる。開環重合する単量体、例えばε-カブロラクタムを用いることもできる。

【0053】単量体の充填は、公知のいかなる方法を用いて行なってもよく、例えば単量体および重合開始剤の混合物を減圧雰囲気下でポーラスガラス上に滴下して、ポーラスガラスの微細孔に単量体を浸透させ、さらにポーラスガラス上に実質的な厚さ、例えば0.05ミクロ

ン以上の厚さの単量体の層を形成させる。

【0054】本発明においては、金属9を付着したポーラスガラス8を被覆した単量体はその場で重合して重合体10を生成する（図11）。

【0055】本発明で使用する単量体は公知の方法で重合することができる。本発明で使用するビニル単量体は、公知の開始剤、例えば過酸化ベンゾイルのような有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ化合物を用いて重合してもよく、また紫外線のような放射線を照射して重合してもよい。

【0056】重合は、減圧下、大気圧下、加圧下のいずれにおいて行なってもよく、重合を促進するために加熱してもよい。

【0057】本発明においては、単量体をその場で重合させた後、重合体および付着させた金属を溶解除去することなく、ポーラスガラスを溶解する。ポーラスガラスは、例えばフッ化水素酸水溶液で溶解することができる。

【0058】この処理により、ポーラスガラス8に付着していた金属9は重合体10上に転写される（図12）。

【0059】本発明においては、重合体上に転写された金属を触媒核あるいは触媒層として無電解めつきを行なう。

【0060】無電解めつきは、公知の方法で、目的とする金属多孔体を構成する金属を塩、錯体等として含有する無電解めつき液を用いて行なうことができる。

【0061】無電解めつきによって金属をある程度析出させた後、さらに無電解めつきを続けてもよいし、無電解めつきに代えて電解めつきを続けて行なってもよい。

【0062】電解めつきは、公知の方法で、例えば、目的とする金属多孔体を構成する金属を塩、錯体等として含有する電気めつき浴中で、無電解めつきで析出した金属を作用電極としてカソード電圧を印加することによって行なうことができる。

【0063】本発明においては、無電解めつきを行ない、場合によってはさらに電気めつきを行なって金属多孔体11を生成させた（図13）後、得られた金属多孔体11を溶解除去することなく、重合体10を溶解除去する（図14）。

【0064】重合体の溶解除去は溶剤を用いて行なうことができる。重合体がポリメタクリル酸メチルの場合は、溶剤としてケトン類、例えばアセトンを用いることができる。

【0065】以上説明したとおり、ポーラスガラスの微細孔と少くとも部分的に同一の形状の微細孔を有する金属多孔体を得ることができる。

【0066】本発明（方法B）によって得られる金属多孔体は、細孔径および細孔間隔の変動が小さく、しかも屈曲し貫通している微細孔を多数有している。

【0067】本発明で得られる金属が重合体表面に転写されている重合体は、金属多孔体の型として使用することができます。

【0068】また、本発明で得られる金属多孔体は、精密濾過用フィルター、電極材料、触媒、および触媒担体、センサー等として用いることができる。

【0069】

【発明の効果】本発明により、従来の方法と比べて容易に微細孔を有する金属多孔体を得ることができる。

【0070】また、本発明により、細孔径および細孔間隔の変動が小さく、かつ実質的に互いに平行で独立しているまっすぐな微細孔を有する金属多孔体を得ることができる。

【0071】さらにまた、本発明により、細孔径および細孔間隔の変動が小さく、かつ屈曲し貫通した微細孔を多数有する金属多孔体を得ることができる。

【0072】

【実施例】

実施例 1

アルミニウム板（ $15 \times 30 \times 0.5^{\circ}$ mm、A1純度 99.99%）を陽極として、下記電解条件

電解液組成	シュウ酸	5.0 g/l
電解電圧	100 V	定電圧
電解液温度	20°C	
電解時間	20分	

で電解を行い、アルミニウム板上に、厚さ $10 \mu\text{m}$ 、平均組孔径 300 Å 、孔の平均間隔（孔と孔との間の最短距離の平均値）が約 $0.07 \mu\text{m}$ のアルミニウム陽極酸化皮膜を生成させた。

【0073】次いで、上記アルミニウム陽極酸化皮膜を、下記エッティング条件

エッティング液組成	リン酸	50 g/l
エッティング液温度	30°C	
エッティング時間	30分	

で処理した。このエッティング処理により、上記アルミニウム陽極酸化皮膜の平均孔径は 300 Å から 600 Å に

めっき液組成	硫酸ニッケル	25 g/L
	次亜リン酸ナトリウム	25 g/L
	2リン酸ナトリウム	25 g/L
めっき液PH		10
めっき液温度		30°C
めっき時間		8時間

で、ニッケル層が図4をへて図5で示した厚さ ($12 \mu\text{m}$) に生成するまで行なった。

【0079】めっきしたニッケル層とPMMAの複合体を室温で3時間アセトンに浸漬処理してPMMAを溶解除去し、アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と実質的に同一の形状の微細孔を有する図7に相当するニッケル多孔体を得た。

【0080】得られたニッケル多孔体の表面の写真を図

8に示す。

【0081】実施例 2

実施例1において無電解ニッケルめっきを8時間行なうかわりに3時間行なうこと以外は、実施例1の方法を繰り返して、図6に相当する厚さ $4.5 \mu\text{m}$ のニッケル多孔体を得た。

【0082】得られたニッケル多孔体の断面の写真を図9に示す。

拡大した。エッティング処理したアルミニウム陽極酸化皮膜を水洗し、乾燥した。

【0074】このようにして得たアルミニウム陽極酸化皮膜上に、下記蒸着条件

真空度 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$

蒸発源 タングステン線

で厚さ約 70 Å のパラジウム層を蒸着した。その際、パラジウムは、主としてアルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と微細孔との間に平坦な部分に蒸着し、アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔はパラジウムで閉塞されなかつた。

【0075】次いで、5重量%の過酸化ベンゾイルを含有するメタクリル酸メチル(MMA)を、真空下でパラジウムを蒸着した上記アルミニウム陽極酸化皮膜上に滴下してMMAをアルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔に充填するとともにMMAでアルミニウム陽極酸化皮膜を被覆した。続いて、MMAをアルミニウム陽極酸化皮膜とともに、40°Cで48時間過熱して重合し、アルミニウム陽極酸化皮膜上にポリメタクリル酸メチル(PMMA)を生成した。

【0076】上で得られたアルミニウム、アルミニウム陽極酸化皮膜、蒸着金属およびPMMAからなる複合体を飽和塩化第二水銀溶液(昇こう液)中に室温で30分浸漬してアルミニウムを溶解除去し、次いで磷酸・クロム酸混合液(8.5%磷酸35ml、三酸化クロム20g/l溶液)中に室温で3時間浸漬してアルミニウム陽極酸化皮膜を溶解除去して、アルミニウム陽極酸化皮膜の微細孔と実質的に同一の形状(柱状)のPMMA部分を有し、かつPMMA表面にパラジウムが転写されたPMMAを得た。

【0077】転写されたパラジウムはPMMAの柱状部分の根元部分に局在していた。

【0078】続いて、PMMAの柱状部分の根元部分に局在するパラジウムを触媒核として用いて、ニッケル無電解めつきを、下記めつき条件

【0083】実施例 3

実施例1においてニッケル無電解めっきを実施するかわ

めっき液組成	白金・アンミン錯体 (白金として)	0.8 g/L
めっき液PH	(アンモニアで調整)	12.4
めっき液温度		25°C
めっき時間		48時間

で行なうこと以外は、実施例1の方法を繰り返して厚さ15μmの図7に相当する白金多孔体を得た。

【0084】実施例 4

めっき液組成	塩化パラジウム 塩化アンモニウム アンモニア水 次亜リン酸ナトリウム	2.0 g/L 26 g/L 160 g/L 10 g/L
めっき液温度		50°C
めっき時間		3時間

で実施する以外は、実施例1の方法を繰り返して厚さ5μmの図6に相当するパラジウム多孔体を得た。

【0085】実施例 5

実施例1の方法で用いたアルミニウム陽極酸化皮膜のかわりに、多孔質ガラス（伊勢化学（株）製、平均細孔径0.3μm、厚さ約0.3mm）を用いて、下記の方法を実施した。

【0086】多孔質ガラスの片面に実施例1と同じ条件でパラジウム触媒核を形成し、引き続き、MMAモノマーを細孔内に充填した。

【0087】その後、50°Cで、12時間加熱処理することにより、PMMAを得た。

【0088】次に、多孔質ガラス、パラジウムおよびPMMAからなる複合体を、20wt%フッ酸水溶液中に室温で約2週間浸漬することにより、多孔質ガラスを完全に溶解した。続いて、パラジウム触媒核を用いてニッケル無電解めっきを行った。ニッケル無電解めっきは実施例1と同じ条件で行った。

【0089】細孔を完全にニッケルで充填するのに8日間を要した。

【0090】ニッケル充填後、PMMAをアセトン中で溶解、除去し、多孔質ガラスの微細孔と同一の細孔構造を有するニッケル多孔体を得た。

【0091】使用したボーラスガラス（多孔質ガラス）の表面の写真を図15に、そして得られたニッケル多孔体の表面の写真を図16に示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】アルミニウム1上の、微細孔3を有するアルミニウム陽極酸化皮膜2と皮膜2の上に付着したアルミニウム以外の金属4を示す。

【図2】図1に示した金属4が付着した皮膜2と生成し

りに、白金無電解めっきを、下記めっき条件

実施例1においてニッケル無電解めっきを実施するかわ
りに、パラジウム無電解めっきを、下記めっき条件

た重合体5を示す。

【図3】図2に示すアルミニウム1およびアルミニウム陽極酸化皮膜2を溶解除去して得られるアルミニウム以外の金属4が転写された重合体5を示す。

【図4】図3に示す金属4が転写された重合体5とめっきにより生成した金属多孔体6を示す。

【図5】図3に示す金属4が転写された重合体5と、めっきにより図4に示すよりもさらに生成した金属多孔体7を示す。

【図6】図4に示す重合体を溶解除去して得られる金属多孔体6を示す。

【図7】図5に示す重合体を溶解除去して得られる金属多孔体7を示す。

【図8】本発明によって得られたニッケル多孔体の表面を示す写真である。

【図9】本発明によって得られたニッケル多孔体の断面を示す写真である。

【図10】ボーラスガラス8とその上に付着した金属9を示す。

【図11】図10に示した金属9が付着したボーラスガラス8と生成した重合体10を示す。

【図12】図11に示すボーラスガラス8を溶解除去して得られる金属9が転写された重合体10を示す。

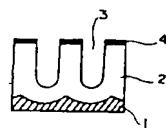
【図13】図12に示す金属9が転写された重合体10とめっきにより生成した金属多孔体11を示す。

【図14】図13に示す重合体10を溶解除去して得られる金属多孔体11を示す。

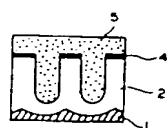
【図15】ボーラスガラスの表面を示す写真である。

【図16】ボーラスガラスを用いて製造したニッケル多孔体の表面を示す写真である。

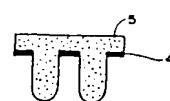
[図1]



[図2]



[図3]



[図4]



[図5]



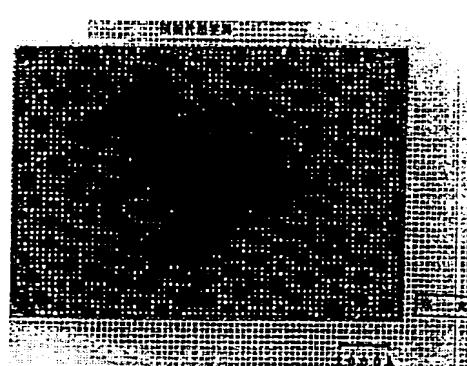
[図6]



[図7]



[図8]



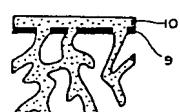
[図10]



[図11]



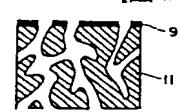
[図12]



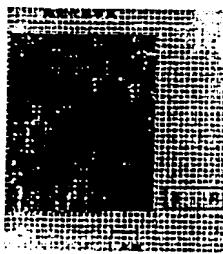
[図13]



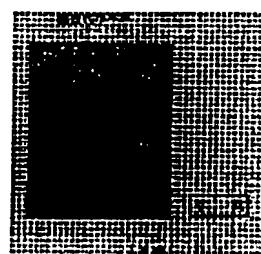
[図14]



[図15]



[図16]



[図9]

